



特許

特許願

昭和 49 年 11 月 4 日

特許庁長官 藤原英雄

1. 発明の名称

キンケイサイ カヤウ
金属材で補強されたゴム物品

2. 発明者

エシタマグニズ・マツカネ
東京都西多摩郡高尾町高根 653-25
カツ
川 口 保 美

3. 特許出願人

東京都中央区京橋 1 丁目 1 番地ノ 1
(827) ブリヂストンタイヤ株式会社

代表者 楽本重雄

4. 代理人

事務所 東京相模原区相模大野 3 丁目 2 番 4 号
郵便番号 250
花山ビルディング 7 階 電話 (591) 2241 号 (代表)
(5925) 氏名 井戸士杉村暁秀

⑯ 日本国特許庁 公開特許公報

⑩特開昭 51-58482

⑪公開日 昭51. (1976) 5.21

⑫特願昭 4P-100426

⑬出願日 昭49. (1974) 11. 20

審査請求 有 (全 4 頁)

庁内整理番号

712P 47

⑭日本分類

2A8B4

⑮Int.CI²

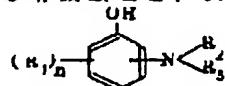
B32B 2H/0411
B32B 15/06

明細書

1. 発明の名称 金属性で補強されたゴム物品

2. 特許請求の範囲

ゴム 100 重量部に対して 0.1 ～ 10.0 重量部の重金属の有機酸塩と、次の二式



(式中の R₁ は水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、不飽和アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アミノ基又はジ換アミノ基、R₂、R₃ は水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、不饱和アルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、n は 0 ～ 3 の整数を示す)

で表わされる 0.1 ～ 10.0 重量部のアミノフェノール化合物とを配合したゴム組成物を金属材と加熱接着してなる金属材で補強されたゴム物品。

3. 発明の詳細な説明

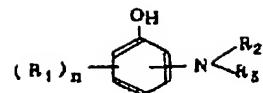
本発明はゴムの劣化を防止することなく金属材と油性な水準で加熱接着して補強されたゴム入り

タイヤ、ベルト、ホース等のゴム物品に適用するものである。

従来、金属材で補強されたゴム物品は金属材とゴムとの強度がゴム物品の性能、寿命に大きな影響を与えるため、様々な接着方法が実験されている。

ゴムに重金属の有機酸塩を配合し金属材を補強材として加熱接着したゴム物品は金属材とゴムとの間に非常に高い接着力が得られるため好ましいものであったが、重金属の有機酸塩を含有するゴム組成物が未加熱時および加熱接着時に著しいゴム劣化を引き起こしゴム物品の性能、寿命を低下させた。特に、未加熱時高湿高温条件下ではゴム分子の酸化脱離が激しく、未加熱時のゴム特性を低下させるのみならず、加熱接着して長期間経過した後の接着力およびゴム特性の低下を促進させたため、ゴム物品を製造する前未加熱ゴムを形成することができます、取扱いに困難を伴した。

ゴム劣化を防止するため重金属の有機酸塩と共にフェニル-ナノチルアミン水の硬化防止剤を配合



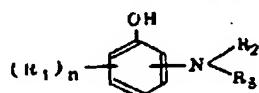
(式中の R_1 は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、不飽和アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アミノ基又は偏換アミノ基、 R_2 、 R_3 は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、不饱和アルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、 n は 0 ~ 3 の整数を示す) で表わされる 0.1 ~ 5.0 重量部のアミノフェノール化合物とを配合したゴム組成物を金属性と加硫接着してなる並用材で補強されたゴム製品である。

本発明は上記の開始を解消するもので、未加硫時及び加硫接着後のゴムの劣化を防止して並用材と向度な接着力を維持する並用材で補強されたゴム製品を提供するものである。

本発明者等は特に未加硫時のゴムの劣化が加硫接着後のゴム製品の性能、寿命に大きな因縁を有することに着目し、重金属イオンによるゴム分子鎖切断を防止する配合を見出した。すなわち、本発明はゴム 100 重量部に対して 0.5 ~ 10.0 重量部の重金属の有機酸塩と、次の一般式

材との間に良好な接着力を付与し、また加硫接着後のゴム物性を低下させないことからゴム 100 重量部に対して 0.1 ~ 10.0 重量部、好みしくは 1.0 ~ 7.0 重量部で配合する。

アミノフェノール化合物は次の一般式



(式中の R_1 は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、不饱和アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アミノ基又は偏換アミノ基、 R_2 、 R_3 は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、不饱和アルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、 n は 0 ~ 3 の整数を示す) で表わされ、 n が 2, 3 のときは R_1 の種類は同一のものでも異なるものでもなく、例えば 4-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、4-メチル-3-アミノフェノール、4-イソプロビル-3-メチル-6-アミノフェノール、2-シクロヘキシル-4-アミノフェノール、N,N-ジメチル-4-アミノフェノール。

2. 4-ジアミノフェノール等がある。アミノフェノール化合物は未加硫ゴムに対する重金属の有機酸塩の効きをかさえ、また加硫接着後のゴム物性を低下させないことからゴム 100 重量部に対して 0.1 ~ 10.0 重量部、好みしくは 0.5 ~ 3.0 重量部で配合する。

最も財ましい重金属の有機酸塩とアミノフェノール化合物との配合は有機酸コバルトと 4-アミノフェノールである。

ゴムは汎用の大然ゴムや合成ゴムを使用することができ、合成ゴムとしては例えばポリブタジエン、ステレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、イソブレン-イソブチレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリクロロブレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等が含まれる。

また本発明のゴム組成物はゴム製品の機械特性向上してゴムを強化し、カーボンブラック、イオウ、加硫促進剤等の汎用ゴム配合剤を添加して用いる。

本発明に用いる金属材とは真鍮、青銅、亜鉛のコード、板およびこれら金属を被覆したコード、板等である。

上述した如くゴム物性の低下を防ぎ、金属材とゴムとの間に良好な接着力が得られるので、本発明は金属材によるゴムに対する補強効果が充分に發揮され、空気入りタイヤの輪台走行距離、高速耐久性の向上の如く製品特性を著しく改善したゴム物品を提供する。

以下本発明を実施例によつて具体的に説明する。

実施例 1

本例においては、天然ゴムに真鍮の有機酸塩としてオクテン酸コバルト、アミノフェノール化合物としてイーアミノフェノール、N,N-ジメチル-4-アミノフェノールを配合したゴム片に金属材として真鍮メッシュステールコード(コード構造: $1 \times 3 \times 0.20 \text{ mm} + 6 \times 0.38 \text{ mm}$)を被覆した試験片を作り、 $25^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $40 \pm 5\%$ RH の密閉浴槽中に放置した後、加熱接着した。

比較のため、アミノフェノール化合物を無添加し、

なかつたもの、アミノフェノール化合物のかわりに従来用いられたアミノケトン系老化防止剤のトリメチルジヒドロキノリン・芳香族オフアミン老化防止剤のN-フェニル-2-ナフテルアミンを配合したゴム片による試験片を同様に作成し、加熱接着した。

各試験片について下記の方法で加熱ゴム引張強度、接着力を測定し、結果を次の表1表に示す。

(1) 加熱ゴム引張強度: 加熱ゴム引張試験 JISK-6501

(試験片タングル3号型)に従つて測定した。値が小さい程ゴム劣化がすすんだことを示す。

(2) 接着力: 幅さ4mmの未加熱ゴムシートの表面にコードを平行に埋込み加熱した後、剥離角度 180° 剥離速度 50 mm/min でコードを剥離するに要する力を測定する剥離試験法によつた。

表 1 表

ゴム配合物 (重複部)	試験番号				
	1 (未添加)	2 (本実例)	3 (比較例)	4 (未実例)	5 (従来例)
天然ゴム	100	100	100	100	100
カーボンプラック	50	50	50	50	50
遷移金属	10	10	10	10	10
イーオウ	4	4	4	4	4
加熱促進剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
オクテン酸コバルト	3	3	3	3	3
4-アミノフェノール	2	—	—	—	—
N,N-ジメチル-4-アミノフェノール	—	2	—	—	—
トリメチルジヒドロキノリン	—	—	—	2	—
N-フェニル-2-ナフテルアミン	—	—	—	—	2
<u>測定結果</u>					
JIS-Cゴム引張強度(kg/cm ²)					
未加熱時	0(日)	222	224	227	220
放置日数	50	226	219	98	103
	100	197	189	66	72
接着力(kg/cord)					
未加熱時	0(日)	8.0	7.9	8.3	8.0
放置日数	50	7.1	6.8	4.2	4.9
	100	6.3	4.6	3.1	2.5

本発明のゴム物品はアミノフェノール化合物を添加しない比較例およびアミノフェノール化合物のかわりに従々の老化防止剤を配合した従来例に比較して未加熱時のゴムの劣化を防止し、常に高い接着力を維持することを示す。

実施例 2

ゴムとして天然ゴムとポリブタジエンゴムとの混合物、真鍮の有機酸塩としてナフテン酸鈉、アミノフェノール化合物として2,4-ジアミノフェノールを用いたゴム片を実施例1と同様に試験し、結果を次の表2換化示す。

方 2 表

ゴム種成形部 (試験番号)	試験番号	6 (本発明)	7 (本発明)	8 (比較例)
				(比値)
天然ゴム	50	50	50	
ポリブタジエンゴム	20	20	20	
カーボンブランク	50	50	50	
生 焼 棒	10	10	10	
イ オ ワ	4	4	4	
加 倍 促 進 剤	0.55	0.55	0.55	
ナフラン酸剤	5	5	5	
4-アミノフェノール	/	-	-	
2,4-ジアミノフェノール	-	/	-	
<hr/>				
測 定 結 果				
加硫ゴム抗張強力 (kg/cm^2)				
未加硫時	0 (H)	207	219	213
成 熟 日 数	100	191	202	72
抗 滑 力 (kg/cm^2)				
未加硫時	0 (H)	7.8	8.2	8.6
成 熟 日 数	100	4.9	5.7	2.5

実施例 1 と同様な結果が得られた。

5.添附書類の目録

- (1) 明細書 3 頁
- (2) 図面 1 頁
- (3) 請求書 1 頁
- (4) 委任状 1 頁
- (5) 出願審査請求書 3 頁

特開昭51-58482(4)

6.前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者
山口県下関市長府町印内1601
ヒノデタカオ
日出孝雄

コダイラン オガワヒガタヨウ
東京都小平市小川東町2800-1
トベタケル
島男正

ヒガシムラヤマシオンタマ
東京都東村山市風多町3-2-1
新山速雄

(2)代理人

因 所 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
霞山ビルディング7階 電話(581)2241番(代2)

(7205) 氏名弁理士杉村興作

手 線 捕 正 書

昭和36年1月25日

特許庁 普通審査課 殿

1.事件の表示

昭和36年特許第138626号

2.発明の名称

金属材で補強されたゴム物品

3.補正をする者

事件との関係 特許出願人

(527) ブリヂストンタイヤ株式会社

4.代理人 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
霞山ビルディング7階
電話(581)2241番(代2)

(5925) 弁理士杉村曉秀

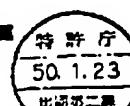
1.明細書第3頁第3行の「ヘキサメチレン」を
「ヘキサメチレンテトラミン」に訂正し、同頁
第8行の「止するもので、」の後に「重金属に
よる」を加入し、同頁第11行の「0.5」を「0.1」
に訂正する。

2.同第4頁第9行の「5.0」を「10.0」に訂正
する。

代理人弁理士杉村曉秀
外1名

5.

6.補正の対象 明細書の発明の詳細を説明の箇



7.補正の内容 (別紙の通り)